

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月    5 日  
Date of Application:

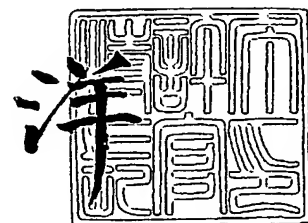
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 3 ]

出    願    人  
Applicant(s):            大日本印刷株式会社  
                             富士写真フイルム株式会社

2 0 0 5 年    2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DIM00255  
【提出日】 平成15年12月 5日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09D 5/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 三上 豪一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 岩田 行光  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
    【氏名】 松永 直裕  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002897  
    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005201  
    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100099139  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 光来出 良彦  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 012209  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9107599

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

トリアセチルセルロースフィルム上に、プラスチック製透光性微粒子、少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位と少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸の繰り返し単位とを含む共重合体からなるレベリング剤、及び、少なくとも 1 種が 3 官能のアクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂、を含む硬化性組成物から形成された防眩層を積層した防眩フィルムであって、該防眩層より屈折率の低い低屈折率層を防眩層上に積層した反射防止フィルムを構成するために供されるものであることを特徴とする防眩フィルム。

## 【請求項 2】

前記 3 官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、55 質量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の防眩フィルム。

## 【請求項 3】

前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂が、前記 3 官能のアクリル系樹脂以外に、2 官能のアクリル系樹脂を少なくとも 1 種含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の防眩フィルム。

## 【請求項 4】

前記 2 官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、10 質量%以上、45 質量%以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の防眩フィルム。

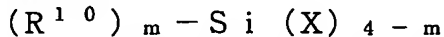
## 【請求項 5】

前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂と導電材料とを含む硬化性組成物から形成された帯電防止層（導電性ハードコート層）が形成され、且つ該導電性ハードコート層と反射防止フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子が防眩層中に含まれていることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の防眩フィルム。

## 【請求項 6】

前記防眩層に、下記一般式〔1〕で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の防眩フィルム。

一般式〔1〕



（式中  $R^{10}$  は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。X は水酸基または加水分解可能な基を表す。m は 1～3 の整数を表す。）

## 【請求項 7】

前記プラスチック製透光性微粒子を 2 種類以上含むことを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の防眩フィルム。

## 【請求項 8】

トリアセチルセルロースフィルム上に、プラスチック製透光性微粒子、少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位と少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸の繰り返し単位とを含む共重合体からなるレベリング剤、及び、少なくとも 1 種が 3 官能のアクリル系樹脂を含む透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂、を含む硬化性組成物から形成された防眩層と該防眩層より屈折率の低い低屈折率層とをこの順に積層した反射防止フィルム。

## 【請求項 9】

前記 3 官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、55 質量%以上であることを特徴とする請求項 8 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 10】

前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂が、前記 3 官能のアクリル系樹脂以外に、2 官能のアクリル系樹脂を少なくとも 1 種含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の反

射防止フィルム。

【請求項 11】

前記 2 官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、10 質量%以上、45 質量%以下であることを特徴とする請求項 10 に記載の反射防止フィルム。

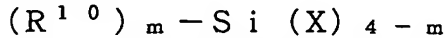
【請求項 12】

前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、電離放射線硬化型多官能樹脂と導電材料とを含む硬化性組成物から形成された帯電防止層（導電性ハードコート層）が形成され、且つ該導電性ハードコート層と反射防止フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子が防眩層中に含まれていることを特徴とする、請求項 8～11 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 13】

前記防眩層に、下記一般式[1]で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする請求項 8～12 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

一般式[1]



(式中  $R^{10}$  は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。X は水酸基または加水分解可能な基を表す。m は 1～3 の整数を表す。)

【請求項 14】

前記プラスチック製透光性微粒子を 2 種類以上含むことを特徴とする、請求項 8～13 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 15】

偏光膜と、該偏光膜の表面に、前記トリアセチルセルロースフィルムにおける前記防眩層と反対の面を向けて積層された請求項 1～7 のいずれかの防眩フィルム、または請求項 8～14 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムと、を有してなる偏光板。

【請求項 16】

透光性表示体と、前記透光性表示体を背面から照射する光源装置とを有し、前記透光性表示体の表面に請求項 1～7 のいずれかの防眩フィルム、請求項 8～14 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム、または請求項 15 に記載の偏光板が積層されている事を特徴とする画像表示装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】防眩フィルム、反射防止フィルム、偏光板及び画像表示装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、防眩フィルム、反射防止フィルム、該反射防止フィルムを用いた偏光板、及び画像表示装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、あるいは液晶表示装置（LCD）のような画像表示（ディスプレイ）装置において、外光の反射や像の映り込みによるコントラストの低下、視認性の低下を防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するようにディスプレイ装置の最表面に配置される。

## 【0003】

このような反射防止フィルムは、一般的には支持体上に適切な膜厚で、支持体より屈折率の低い屈折率層を形成することにより作製できる。

## 【0004】

近年、ディスプレイ市場の拡大、ディスプレイの大型化の流れに伴い、反射防止フィルムに対しては、a) 大面積化かつ均一性状、b) 表面硬度や耐擦傷性の向上、c) 高速塗布性等の低コスト化などが特に求められている。a) で言う均一性状とは、反射率に代表される反射防止フィルムの光学特性にバラツキが無いことと共に、ディスプレイにおける全表示部内で、反射防止フィルムが、均一で異常感の無い外観面状であることが重要な課題として挙げられる。

## 【0005】

また、b) の表面硬度や耐擦傷性についても、ディスプレイ市場の拡大により、従来にはあまりなかった粗雑な取り扱いを受ける機会が多くなると予想され、ディスプレイの最表面に用いられる反射防止フィルムの表面硬度や耐擦傷性の向上は極めて重要な課題として挙がってきている。

## 【0006】

また、c) の高速塗布性については、高速塗布に伴う膜厚のムラの発生を抑制するために、塗膜のレベリング性を向上させることが有効であることが知られている。レベリング性を向上させる一つ的手段として、塗布溶液中に界面活性剤（レベリング剤）を添加する方法が提案されている。

## 【0007】

特許文献1に、炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を有するフッ素系ポリマー型レベリング剤を用いて、優れたレベリング性を実現できた例が開示されている。しかしながら、このようなフッ素系レベリング剤を用いて塗布を行うと、そのレベリング効果により、均一な外観面状が得やすくなるものの、乾燥後に出来る塗膜の表面自由エネルギーが小さくなるため、その塗面上に、反射防止フィルムに不可欠な低屈折率層を積層すると、界面での密着が弱くなり、結果として、外力による破壊が起こりやすくなり、耐擦傷性が弱い反射防止フィルムしか生産できないという問題があった。

## 【0008】

また、特許文献2には、高屈折率層を形成する塗布液中にシリコン系のレベリング剤を添加して高屈折率層を形成し、さらに低屈折率層を形成することにより、高屈折率層と低屈折率層との間にレベリング剤層を形成する技術が開示されているが、耐擦傷性の改良については言及されていない。特許文献2は、高屈折率のシリコン系のレベリング剤を用いることにより高屈折率層との屈折率のギャップを小さくし、従来のシリコン系で生じていた反射率の上昇を緩和させる効果を狙ったものであり、本発明の趣旨とは異なる。更に、シリコン系レベリング剤を防眩層に添加し、反射防止フィルムに不可欠な低屈折率層を積層する場合には、上記と同様に、レベリング効果により均一な外観面状が得や

すくなるものの、防眩層と低屈折率層との界面密着が弱くなり耐擦傷性が著しく落ちたり、低屈折率層が防眩層の凹凸部分でうまく塗布できずに、ハジキが発生したりするなどの問題があった。

#### 【0009】

反射防止フィルムが満たすべき表面硬度を得るためには、アクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂をバインダーとしたハードコート層（例えば、表面の凹凸により、表面での光散乱性が付与された防眩性ハードコート層）をある一定以上の厚みで塗設することが有効であった。

【特許文献1】特開2002-249706号公報

【特許文献2】特開2003-53878号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

しかしながら、支持体であるトリアセチルセルロースフィルムと、トリアセチルセルロースフィルムに直接接する層との間の密着性を確保するために必要な強度の、例えば紫外線（UV）照射を行うと、アクリル系樹脂による硬化収縮ムラが起り、特に、表面硬度の確保のために厚膜化したハードコート層、眩性ハードコート層においては、結果として、反射防止フィルムの表面が折れシワ状の面質になってしまい、外観上の異常感が生じ、商品価値の低下につながる問題が潜在的に存在することを本発明者等は新たに見出した。

#### 【0011】

そこで、本発明の目的は、支持体であるトリアセチルセルロースフィルムと、トリアセチルセルロースフィルムに直接接する層との間の十分な密着性を保ちながら、しかも、十分な表面硬度を確保し、更に、硬化収縮ムラが目立たない（外観上の異常感として認識されない）、大面積化かつ均一性状の市場要求に対応できる、防眩フィルム、およびこれを用いた反射防止フィルムを提供することにある。更には、そのような反射防止フィルムを用いた、優れた偏光板や画像表示装置を提供することにある。

#### 【0012】

本発明者らの鋭意検討の結果、本発明内容を実施することにより、下記構成の防眩フィルム、反射防止フィルム、偏光板、及び、画像表示装置が提供され、上記目的が達成される。

#### 【0013】

1. トリアセチルセルロースフィルム上に、プラスチック製透光性微粒子、少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位と少なくとも1種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸の繰り返し単位とを含む共重合体からなるレベリング剤、及び、少なくとも1種が3官能のアクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂、を含む硬化性組成物から形成された防眩層を積層した防眩フィルムであって、該防眩層より屈折率の低い低屈折率層を防眩層上に積層した反射防止フィルムを構成するために供されるものであることを特徴とする防眩フィルム。

#### 【0014】

2. 前記3官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、55質量%以上であることを特徴とする上記1に記載の防眩フィルム。

#### 【0015】

3. 前記3官能のアクリル系樹脂の少なくとも1種が、ペンタエリスリトールトリアクリレートであることを特徴とする上記1又は2に記載の防眩フィルム。

#### 【0016】

4. 前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂が、前記3官能のアクリル系樹脂以外に、2官能のアクリル系樹脂を少なくとも1種含むことを特徴とする上記1～3に記載の防

眩フィルム。

【0017】

5. 前記2官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対し、10質量%以上、45質量%以下であることを特徴とする上記4に記載の防眩フィルム。

【0018】

6. 前記2官能のアクリル系樹脂の少なくとも1種がイソシアヌル酸骨格を有するジアクリレートであることを特徴とする上記4又は5に記載の防眩フィルム。

【0019】

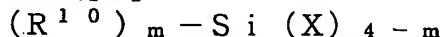
7. 前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、少なくとも電離放射線硬化型多官能樹脂と導電材料とを含む硬化性組成物から形成された帯電防止層（導電性ハードコート層）が形成され、且つ該導電性ハードコート層と反射防止フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子が防眩層中に含まれていることを特徴とする、上記1～6に記載の防眩フィルム。

【0020】

8. 前記防眩層に、下記一般式[1]で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする上記1～7に記載の防眩フィルム。

【0021】

一般式[1]



(式中 $R^{10}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Xは水酸基または加水分解可能な基を表す。mは1～3の整数を表す。)

【0022】

9. 前記プラスチック製透光性微粒子を2種類以上含むことを特徴とする、上記1～8に記載の防眩フィルム。

【0023】

10. 前記プラスチック製透光性微粒子と、前記防眩層のバインダーマトリクスとの屈折率差が0.03以上、0.20以下であることを特徴とする上記1～9に記載の防眩フィルム。

【0024】

11. 前記透光性微粒子の粒径が $0.5\mu m$ 以上、 $10\mu m$ 以下であり、且つ、前記透光性微粒子の含有量が前記防眩層の固形分質量に対して5質量%以上、40質量%以下であることを特徴とする上記1～10に記載の防眩フィルム。

【0025】

12. 前記2種類以上のプラスチック製透光性微粒子の、少なくとも2種類の透光性微粒子の屈折率差が0.03以上、0.10以下であることを特徴とする上記9～11に記載の防眩フィルム。

【0026】

13. 前記少なくとも2種類以上の透光性微粒子の少なくとも1種の屈折率が1.53以上、1.57以下であり、他の少なくとも1種の屈折率が1.58以上1.62以下であることを特徴とする上記9～12に記載の防眩フィルム。

【0027】

14. トリアセチルセルロースフィルム上に、プラスチック製透光性微粒子、少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸系の繰り返し単位と少なくとも1種のボルナン環を有する(メタ)アクリル酸の繰り返し単位とを含む共重合体からなるレベリング剤、及び、少なくとも1種が3官能のアクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂、を含む硬化性組成物から形成された防眩層と該防眩層より屈折率の低い低屈折率層とをこの順に積層した反射防止フィルム。

【0028】

15. 前記3官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、55質量%以上であることを特徴とする上記14に記載の反射防止フィルム。

【0029】

16. 前記3官能のアクリル系樹脂の少なくとも1種がペンタエリスリトールトリアクリレートであることを特徴とする上記14又は15に記載の反射防止フィルム。

【0030】

17. 前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂が、前記3官能のアクリル系樹脂以外に、2官能のアクリル系樹脂を少なくとも1種含むことを特徴とする上記14～16に記載の反射防止フィルム。

【0031】

18. 前記2官能のアクリル系樹脂が、前記透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して10質量%以上、45質量%以下であることを特徴とする上記17に記載の反射防止フィルム。

【0032】

19. 前記2官能のアクリル系樹脂がイソシアヌル酸骨格を有するジアクリレートであることを特徴とする上記17又は18に記載の反射防止フィルム。

【0033】

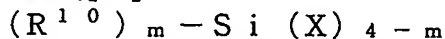
20. 前記トリアセチルセルロースフィルムと前記防眩層との間に、少なくとも電離放射線硬化型多官能樹脂と導電材料とを含む硬化性組成物から形成された帯電防止層（導電性ハードコート層）が形成され、且つ該導電性ハードコート層と反射防止フィルムの最表面との導通を確保する通電粒子が防眩層中に含まれていることを特徴とする上記14～19に記載の反射防止フィルム。

【0034】

21. 前記防眩層に、下記一般式[1]で表されるオルガノシラン化合物および/または、該オルガノシラン化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することを特徴とする上記14～20に記載の反射防止フィルム。

【0035】

一般式[1]



(式中 $R^{10}$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Xは水酸基または加水分解可能な基を表す。mは1～3の整数を表す。)

【0036】

22. 前記プラスチック製透光性微粒子を2種類以上含むことを特徴とする、上記14～21に記載の反射防止フィルム。

【0037】

23. 低屈折率層が、含フッ素素材を含有する屈折率が1.30以上1.50以下の低屈折率層であることを特徴とする上記14～22に記載の反射防止フィルム。

【0038】

24. 偏光膜と、該偏光膜の表面に、前記トリアセチルセルロースフィルムにおける前記防眩層と反対の面を向けて積層された上記1～13のいずれかの防眩フィルム、または上記14～23のいずれかの反射防止フィルムと、を有してなる偏光板。

【0039】

25. 透光性表示体と、前記透光性表示体を背面から照射する光源装置とを有し、前記透光性表示体の表面に上記1～13のいずれかの防眩フィルム、上記14～23のいずれかの反射防止フィルム、または上記24に記載の偏光板が積層されている事を特徴とする画像表示装置。

【0040】

26. 前記偏光板または前記画像表示装置が19インチ以上のサイズの液晶モニター、または、液晶テレビに用いられていることを特徴とする上記24に記載の偏光板、または



上記 25 に記載の画像表示装置。

【0041】

27. トリアセチルセルロースフィルム上に、プラスチック製透光性微粒子、少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰返し単位および少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸の繰返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤、少なくとも 1 種が 3 官能のアクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂、及び、溶剤を含む塗布組成物を塗布、乾燥、硬化することを特徴とする防眩フィルムの製造方法。

【0042】

28. 前記の溶剤として、トルエンを塗布組成物全質量に対して、25 質量%以上、60 質量%以下含有することを特徴とする上記 27 に記載の防眩フィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0043】

本発明により、十分な表面硬度を確保し、更に、硬化収縮ムラが目立たず（外観上の異常感として認識されない）、大面積化かつ均一性状の市場要求に対応できる、防眩フィルム、およびこれを用いた反射防止フィルムを提供することができる。更には、そのような反射防止フィルムを用いた、優れた偏光板や画像表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルム（反射防止フィルム）の基本的な構成を図面を参照しながら、以下に詳細を説明する。但し、一形態であって、これに限られるものではない。

【0045】

図 1 及び図 2 に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例である。図 1 の反射防止フィルム (a) 1 は、支持体であるトリアセチルセルロースフィルム 2、防眩層（防眩性ハードコート層）4、そして低屈折率層 5 の順序の層構成を有する。図 2 の反射防止フィルム (b) 10 は、トリアセチルセルロースフィルム 2、帯電防止層（導電性ハードコート層）3、防眩層 4、そして低屈折率層 5 の順序の層構成を有する。防眩層 4 は透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂であるアクリル系樹脂を主な成分として硬化した硬化被膜から成り、防眩層 4 内には、主として表面に凹凸を形成する透光性微粒子 12 が含まれており、更に、表面の凹凸形成に寄与しない透光性微粒子 13 が含まれていてもよい。透光性微粒子は 2 種類以上あってもよい。また、低屈折率層 5 は、最外層に塗設する。帯電防止層 3 は、防眩層 4 の下層に塗設されるのが一般的であるが、最外層でなければ制限を受けない。防眩層 4 には通電粒子 14 が含まれる。

【0046】

防眩層 4 に含まれる、透光性微粒子 12、13、あるいは通電粒子（金-ニッケル粒子）14 以外の部分の硬化皮膜（バインダーマトリクス）の屈折率は 1.50～2.00 の範囲にあることが好ましく、低屈折率層 5 の屈折率は 1.30～1.50 の範囲にあることが好ましい。

【0047】

尚、本明細書において、数値が物性値や量を表す場合における「（数値 1）～（数値 2）」という記載は「（数値 1）以上（数値 2）以下」の意味を表す。

【0048】

〔防眩層〕

本発明の防眩層（防眩性ハードコート層と呼ぶことがある）について以下に説明する。

【0049】

防眩層は、ハードコート性（すなわち表面硬度）を付与する目的と、硬化収縮ムラによる外観異常（デコボコ面状）を避ける目的のために、少なくとも 1 種が 3 官能のアクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂バインダーにて構成され、更に、防眩性を付与するための透光性微粒子、内部散乱性を付与するための透光性微粒子、レベリ

ング剤（塗布助剤）、更に必要に応じ、バインダーマトリクスの屈折率調整のための無機フィラーなどが含まれる。

#### 【0050】

電離放射線硬化型の多官能アクリル系樹脂としての例を述べると、2官能として、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、イソシアヌル酸エトキシ変性ジ（メタ）アクリレート（イソシアヌル酸EO変性ジ（メタ）アクリレート）、2官能ウレタンアクリレート、2官能ポリエステルアクリレート、などが挙げられ、3官能として、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化グリセリルトリ（メタ）アクリレート、3官能ポリエステルアクリレートなどが挙げられ、4官能として、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどがあり、5官能以上では、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどが挙げられる。尚、上記においては、アクリレートおよび／またはメタアクリレートを（メタ）アクリレートと記載した。

#### 【0051】

本発明の防眩層に少なくとも1種含まれる3官能のアクリル系樹脂のうち、少なくとも1種はペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートであることが好ましい。また、3官能のアクリル系樹脂は、電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、55質量%以上であることが好ましい。3官能のアクリル系樹脂の比率が、55質量%を下回ると表面硬度と外観面状の両立の点で難しくなる。

#### 【0052】

更に、本発明の防眩層を構成する前記電離放射線硬化型多官能樹脂として、前記3官能のアクリル系樹脂以外に、2官能のアクリル系樹脂が少なくとも1種含まれることが好ましい。特に、前記2官能のアクリル系樹脂がイソシアヌル酸骨格を有するジアクリレートが好ましく、具体的にはイソシアヌル酸EO変性ジアクリレート（東亜合成（株）製）等であることが好ましい。2官能のアクリル系樹脂は、電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、10質量%以上、45質量%以下であることが好ましい。2官能のアクリル系樹脂の比率が10質量%を下回ると、硬化収縮ムラの更なる改善効果がわずかとなり、45質量%を越えると、表面硬度低下の点で難しくなる。

#### 【0053】

防眩層における電離放射線硬化型多官能樹脂組成物の添加量は防眩層の固形分全質量の15質量%以上、85質量%以下が好ましい。

#### 【0054】

更に、上記の電離放射線硬化型多官能樹脂を紫外線（UV）硬化型樹脂として使用するときは、これらの中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリn-ブチルホスフィンなどを混合して使用することができる。

## 【0055】

最新UV硬化技術 (P. 159, 発行人; 高薄一弘, 発行所; (株) 技術情報協会, 1991年発行) にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

## 【0056】

市販の光重合開始剤としては、日本チバガイギー (株) 製のイルガキュア (651、184、907) (商品名) 等が好ましい例として挙げられる。

## 【0057】

光重合開始剤は、電離放射線硬化型多官能樹脂100質量%に対して、1~10質量%の範囲で使用する事が好ましく、特に好ましくは3~8質量%の範囲である。

## 【0058】

更に、上記防眩層を形成するための透光性樹脂として、上記のような電離放射線硬化型多官能樹脂であるアクリル系樹脂に対して、溶剤乾燥型樹脂を含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として、熱可塑性樹脂例えば、セノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂等が用いられる。

## 【0059】

電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、透明基材フィルムとして特にトリアセチルセルロース (TAC) 等のセルロースアシレートフィルムを用いるときには、電離放射線硬化型樹脂に含ませる溶剤乾燥型樹脂には、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネート、エチルヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂が塗膜の密着性及び透明性の点で有利である。

## 【0060】

上記のような電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、前記電離放射線硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の照射によって硬化することができる。

## 【0061】

例えば、電子線硬化の場合には、コックロフワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

## 【0062】

防眩層には、層の屈折率を高めるために、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が0.1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.06 $\mu$ m以下である無機フィラーが含有されてもよい。

## 【0063】

また、後述する透光性微粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率透光性微粒子を用いた防眩層で、層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも可能である。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

## 【0064】

防眩層に用いられる無機フィラーの具体例としては、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO、SiO<sub>2</sub>等が挙げられる。TiO<sub>2</sub>およびZrO<sub>2</sub>が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

## 【0065】

これらの無機フィラーの添加量は、防眩層の固形分全質量の10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。尚、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

#### 【0066】

本発明の防眩層の透光性樹脂バインダーおよび無機フィラーの混合物からなるバルクの屈折率、すなわち、防眩層のマトリックスの屈折率は、1.50～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.52～1.80、更に好ましくは1.54～1.70である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

#### 【0067】

次に下記に本発明で用いるレベリング剤について説明する。

#### 【0068】

防眩層塗布組成物には、流動ムラ、乾燥ムラ、塗布スジ、点欠陥等のない、外観面状均一性を高速塗布時においても確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかのレベリング剤、あるいはその両者を添加することが提案されている。特に、フッ素系のレベリング剤は、反射防止フィルム用下層塗布組成物を塗布し形成した硬化皮膜を巻き取った場合の、フィルム裏面へのレベリング剤転写、あるいは、硬化皮膜ハンドリング時においての、製造機内の搬送ロールへのレベリング剤転写汚染の懸念が少ない点で好ましいものであった。

しかしながら、上記のようなレベリング剤を使用すると、硬化皮膜表面にF原子やSi原子を含有する官能基が偏析することにより、硬化皮膜の表面自由エネルギーが低下し、上記硬化皮膜上に低屈折率層をオーバーコートしたときに、反射率性能や耐擦傷性が悪化する問題が生じる。

#### 【0069】

反射率性能や耐擦傷性が悪化するのとは、表面自由エネルギーの低くなった防眩層の硬化皮膜に対する低屈折率層用塗布液の濡れ性が悪化するために、反射率悪化は低屈折率層のミクロな厚みムラができることが原因と推定される。また、耐擦傷性悪化は防眩層の硬化皮膜と低屈折率層との間の親和性、結合力が低下し、界面での密着性が著しく低下することが原因と推定される。

#### 【0070】

このような、塗布適性（外観面状、諸性能の均一性）と耐擦傷性の両立を図るための手段として、本発明で用いるフッ素系レベリング剤が特異的に有効であることがわかった。

#### 【0071】

本発明で用いるレベリング剤は、少なくとも1種の炭素数8以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位、および少なくとも1種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位を含む共重合体からなるレベリング剤であり、更に好ましくは、該レベリング剤構造中に、更に、ポリエチレンオキシド基または/およびポリプロピレンオキシド基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位を含むレベリング剤である。ポリエチレンオキシド基または/およびポリプロピレンオキシド基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位を含むことで、塗布溶剤に対する溶解性や、塗布組成物の固形分に対する相溶性が増し、より好適である。

#### 【0072】

本発明で用いるレベリング剤のポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)は、1,500以上15,000以下であることが好ましく、外観面状や諸性能の均一性の点で2,500以上、塗布溶剤に対する溶解性や、塗布組成物固形分に対する相溶性の観点で13,000以下がより好ましい。

#### 【0073】

また、本発明で用いるレベリング剤の含有量は、硬化皮膜樹脂の固形分質量に対し、0.05質量%以上、0.5質量%以下であることが好ましく、0.08質量%以上、0.

30質量%以下であることが更に好ましい。本発明で用いるレベリング剤の含有量が少なすぎると、高速塗布時の外観面状や諸性能の均一性が得られにくくなり、レベリング剤の含有量が多すぎると、耐擦傷性への影響や塗布液攪拌時の泡発生の懸念が生じるのであまり好ましくない。

【0074】

更に、本発明で用いるレベリング剤を使用する場合、防眩層塗布組成物全量中にトルエン溶剤を25質量%以上60質量%以下で含有させることが好ましい。より好ましくは、30質量%以上55質量%以下、更に好ましくは35質量%以上50質量%以下である。

【0075】

本発明者らは、本発明で用いるレベリング剤を検討する過程において、工業的に汎用な溶剤の中で、特にトルエン溶剤中で、最も効率よく効果を発揮することを見出した。その点で、トルエン溶剤が25質量%を下回らないことが好ましい。一方、透明基材フィルムがセルロースアシレートフィルムの場合、塗布組成物の溶剤がトルエンのみであると、トルエンに対する透明基材フィルムの溶解性が低い為に、透明基材フィルムと塗布組成物との間の密着性が得にくくなるため、その点で60質量%を上回らないことが好ましい。このとき、トルエンと併用して用いる好ましい溶剤は、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどが挙げられ、特に好ましいのはシクロヘキサノンである。

【0076】

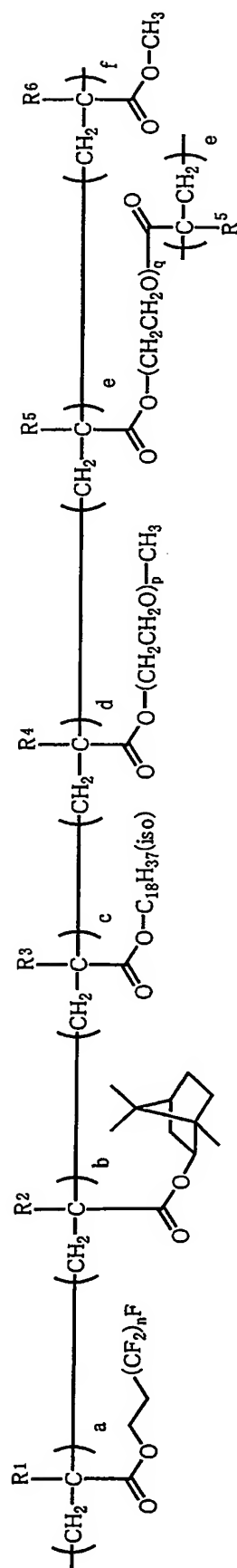
以下、本発明で用いるレベリング剤の具体的な構造の例P-1～P-19を下記の化1～3の化学式および表1～3にて示すがこの限りではない。尚、式中の数字a～fは各モノマー成分の質量比を示す。n、pおよびqは各繰り返し単位の平均の数を示す。Mwは質量平均分子量を表す。下式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は水素原子又はメチル基を表し、 $R^7$  は炭素数1以上20以下の、直鎖、分岐もしくは環状の、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。 $R^7$  で表されるアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子）、アルコキシ基（炭素数1以上8以下のアルコキシ基で、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ）、ヒドロキシル基が挙げられる。

【0077】

ここで、質量平均分子量及び分子量は、TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL（何れも東ソー(株)製の商品名）のカラムを使用したGPC分析装置により、溶媒THF、示差屈折計検出によるポリスチレン換算で表した分子量であり、分子量が300以上の成分のピークを用いて計算している。

【0078】

【化 1】

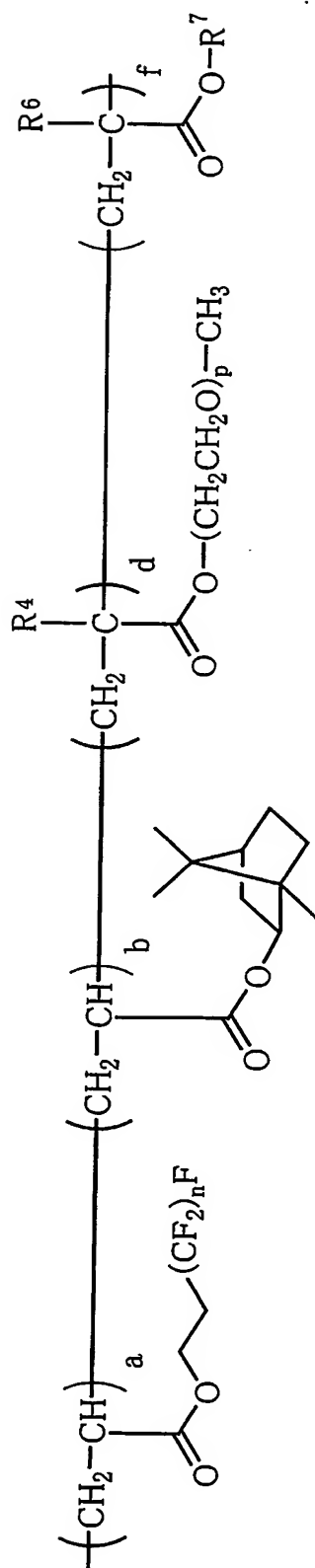


【0079】

【表1】

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	n	p	q	a	b	c	d	e	f	M <sub>w</sub>
P-1	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	9	1	40	15	5	30	2	8	2500
P-2	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	9	1	20	25	10	20	2	23	4000
P-3	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	9	2	30	20	10	25	3	12	8000
P-4	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	9	4	35	20	10	20	3	12	3000
P-5	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	9	9	35	15	6	30	4	10	5000
P-6	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	4	2	25	10	15	15	3	32	15000
P-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10	9	1	30	20	7	20	3	20	5000

【0080】  
【化2】

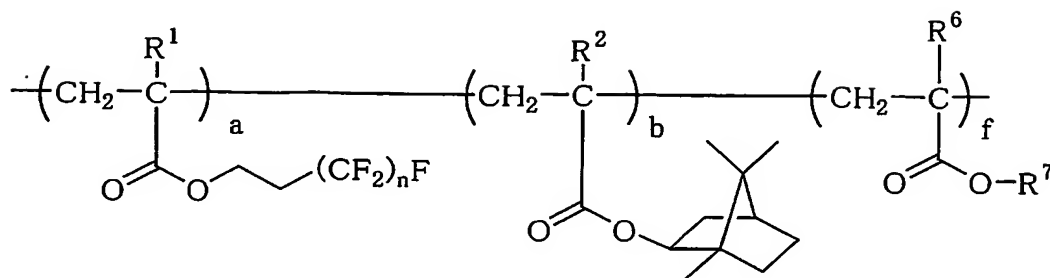




【0081】  
【表2】

	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	n	p	R <sup>7</sup>	a	b	d	f	M <sub>w</sub>
P-8	H	CH <sub>3</sub>	8	9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	25	35	15	25	6000
P-9	CH <sub>3</sub>	H	8	4	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	35	15	40	10	1300
P-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10	9	CH <sub>3</sub>	40	20	15	25	9000
P-11	H	CH <sub>3</sub>	8	9	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	35	30	20	15	3000
P-12	H	H	10	4	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	30	15	35	20	2000

【0082】  
【化3】



【0083】  
【表3】

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>6</sup>	n	R <sup>7</sup>	a	b	f	Mw
P-13	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	40	35	25	5000
P-14	CH <sub>3</sub>	H	H	10	(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O) <sub>6</sub> H	20	50	30	4000
P-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	8	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (n)	30	40	30	8000
P-16	H	CH <sub>3</sub>	H	8	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	35	30	35	3000
P-17	H	H	CH <sub>3</sub>	10	CH <sub>3</sub>	25	15	60	4000
P-18	CH <sub>3</sub>	H	—	8	—	30	70	0	3000
P-19	H	H	—	8	—	40	60	0	5000

【0084】

また、本発明における市販のレベリング剤として、大日本インキ化学工業（株）製の R-30（市販品）が好ましい例として挙げられる。

【0085】

防眩層は、1）表面の凹凸を形成し防眩性を付与したり、更には、2）層のマトリクスとの屈折率との違いにより生じる内部散乱性（屈折率差が大きいほど、内部散乱性は大きくなる）を利用し、防眩フィルムで問題となるギラツキ（表面凹凸がレンズの働きをし、特に、画素サイズの小さい高精細ディスプレイの場合に、輝度のバラツキを生じさせ、視認性の低下を引き起こす現象）改良性を持たせるために、透光性微粒子を含んでいる。

【0086】

防眩層用マトリクスと透光性微粒子との屈折率の差を0.03以上、0.20以下が好ましいとしたのは、屈折率差が0.03未満の場合は、両者の屈折率の差が小さすぎて、光拡散効果を得られず、又、屈折率差が0.20よりも大きい場合は、光拡散性が高すぎて、フィルム全体が白化してしまうからである。尚、前記屈折率差は、0.04以上、0.16以下が特に好ましい。

【0087】

前記透光性微粒子において、2種類以上の異なる屈折率を有する透光性微粒子を用い、それら透光性微粒子の混合を行なうことにより、透光性微粒子の屈折率は、各々の透光性微粒子の屈折率と使用比率とに応じた平均値として見なすことができ、透光性微粒子の混合比率調整により細かい屈折率設定が可能となり、1種類の場合よりも制御が容易となり、様々な設計が可能となる。

【0088】

前記透光性微粒子のうち、第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子との屈折率の差を0.03以上、0.10以下が好ましいとしたのは、屈折率差が0.03未満の場合は、両者の屈折率の差が小さすぎて、両者を混合しても屈折率の制御の自由度が小さく、又、屈折率差が0.10よりも大きい場合は、マトリクスとの屈折率差の大きい透光性微粒子により光拡散性が決定してしまうからである。なお、前記屈折率差は、0.04以上、0.09以下がより好ましく、0.05以上、0.08以下が特に好ましい。

#### 【0089】

前記防眩層に含有させる第1の透光性微粒子としては、有機微粒子が好適であり、特に透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。

#### 【0090】

第1の透光性微粒子に用いられる有機微粒子としては、アクリルスチレン共重合体ビーズ（屈折率1.55）、メラミンビーズ（屈折率1.57）、ポリカーボネートビーズ（屈折率1.57）、等が挙げられる。

#### 【0091】

第2の透光性微粒子としては、有機微粒子が好適であり、特に透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。

#### 【0092】

第2の透光性微粒子に用いられる有機微粒子としては、スチレンビーズ（屈折率1.60）、ポリ塩化ビニルビーズ（屈折率1.60）、等が用いられる。

#### 【0093】

第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子の粒径を揃えることにより、第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子の比率を自由に選択して用いることができる。第1の透光性微粒子と第2の透光性微粒子との粒径を揃えるためには、単分散粒子が得やすい有機微粒子が、この点でも好ましい。粒径にばらつきがないほど、防眩性や内部散乱特性にばらつきが少なくなり、防眩層の光学性能設計が容易になるので好ましい。単分散性を更に上げる手段として、風力分級、ろ過フィルタによる湿式ろ過分級が挙げられる。

#### 【0094】

前記透光性微粒子の粒径は、0.5  $\mu\text{m}$ 以上10.0  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、1.0  $\mu\text{m}$ 未満の場合、防眩層に添加すべき前記透光性微粒子の添加量を非常に多くしないと、十分な防眩性や光拡散効果が得にくくなり、粒径が10.0  $\mu\text{m}$ を超えるときは、防眩層の表面形状が粗くなり、面質を悪化させるばかりか、表面ヘイズの上昇により白味が増してしまうからである。前記透光性微粒子の直径は2  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、2  $\mu\text{m}$ 以上4  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

#### 【0095】

前記透光性微粒子の合計の含有量は、前記防眩層の固形分全質量に対して、5質量%以上、40質量%以下であることが好ましい。より好ましくは、10質量%以上、30質量%以下である。5質量%未満であると、十分な防眩性や内部散乱性が付与できず、40質量%を超えると、ハードコート層としての膜強度が落ちる点で好ましくない。

#### 【0096】

上記のような透光性微粒子を多く添加した場合には、樹脂組成物中で透光性微粒子が沈降し易いので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、透光性微粒子の沈降防止に有効であるが、粒径や使用量によっては、塗膜の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径0.5  $\mu\text{m}$ 以下の無機フィラーを、透光性樹脂に対して塗膜の透明性を損なわない程度に含有させるとよい。

#### 【0097】

以上のようにすると、前記透光性微粒子と防眩層マトリクスとの適切な屈折率差の選択により、フィルム全体が白化したりすることなく、高い透過鮮明度を維持した状態で、最適な防眩性を与え、フィルム内を透過した光を内部散乱効果によって、平均化することができ、ギラツキを抑えることができる。

#### 【0098】

また、防眩層としてのヘイズが10%以上70%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以上60%以下、更に好ましくは30%以上50%以下である。10%未満であれば、十分な防眩性や内部散乱性を与えることができず、また70%を越えると、フィルム全体が白化して、表示画像もボケるため好ましくない。

#### 【0099】

防眩層の膜厚は、1～10  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは2～9  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは3～8  $\mu\text{m}$ である。1  $\mu\text{m}$ よりも薄いと、表面硬度（鉛筆硬度）の低下が目立つようになり、また、10  $\mu\text{m}$ よりも厚いと、バインダーの硬化収縮の影響を受けやすくなり、外観面状で不利となったり、カールがきつくなり、ハンドリング性や取り扱い性が不利となって好ましくない。

#### 【0100】

防眩層の表面硬度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

#### 【0101】

防眩層の形成において、電離放射線硬化型化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で行なうことが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で行なうことにより、物理強度や耐薬品性に優れたハードコート層を形成することができる。

#### 【0102】

好ましくは酸素濃度が3体積%以下の雰囲気で行なう電離放射線硬化型化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が1体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が0.2体積%以下、最も好ましくは0.1体積%以下である。

#### 【0103】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素パージ）することである。

#### 【0104】

##### [帯電防止層]

本発明の帯電防止層について以下に説明する。

帯電防止層は、導電性微粒子を反応性硬化型樹脂に分散したものであり、導電性微粒子としては、例えば、アンチモンドープのインジウム・ティンオキシド（以下、ATOと記載）、インジウム・ティンオキシド（ITO）、および/または、金及び/又はニッケルで表面処理した有機化合物微粒子などが用いられる。また、前記、反応性硬化型樹脂としては、透明基材フィルムとの密着性が良好であり、且つ、耐光性、耐湿性があり、また、前記、帯電防止層上に形成する防眩層との密着性が良好なものであれば、特に制限されないが紫外線や電子線を照射することにより架橋重合反応を起こして3次元の高分子構造に変化する樹脂、すなわち、分子中に重合性不飽和結合、または、エポキシ基をもつ反応性のプレポリマー、オリゴマー、および/または、単量体を適宜混合したものである電離放射線硬化型樹脂、あるいは、塗布適性等を考慮して前記電離放射線硬化型樹脂に必要な応じてウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、ブチラール系、ビニル系等の熱可塑性樹脂を混合したものを挙げることができる。帯電防止層を塗膜形成する方法としては、導電性微粒子を分散して液状となした上記樹脂の液状組成物などを用いてロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の周知の塗布方法で塗布・乾燥・硬化させることにより形成することができる。なお、硬化に用いる紫外線源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、ブラックライト蛍光灯、メタルハライドランプ灯の光源が使用できる。紫外線の波長としては、190～380 nmの波長域を使用することができるし、また、電子線源としては、コッククロフトワルト型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各

種電子線加速器を用いることができる。なお、前記透明基材フィルム 2 の前記透明導電性層 3 を形成する面には、必要に応じて、コロナ放電処理やプライマー処理等の適宜の易接着処理を施してもよいものである。

#### 【0105】

前記電離放射線硬化型樹脂としては、具体的にはアクリレート系の官能基を有するものが適当であり、塗膜の硬度や耐熱性、耐溶剤性、耐擦傷性を考慮すると、高い架橋密度の構造とすることが好ましく、2 官能以上のアクリレートモノマー、たとえば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。尚、上記においては、アクリレート、および/または、メタアクリレートを(メタ)アクリレートと記載した。

#### 【0106】

上記の電離放射線硬化型樹脂は電子線を照射すれば十分に硬化するが、紫外線を照射して硬化させる場合には、光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、ミヒラーケトン、ジフェニルサルファイド、ジベンジルジサルファイド、ジエチルオキサイト、トリフェニルビイミダゾール、イソプロピル-N, N-ジメチルアミノベンゾエートなどや、光増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリー n-ブチルホスフィンなどを単独ないし混合物として用いることができる。光重合開始剤や光増感剤の添加量は一般に、電離放射線硬化型樹脂 100 重量部に対して、0.1~10 重量部程度である。

#### 【0107】

また、前記、帯電防止層を塗膜形成する場合の膜厚としては、帯電防止層の表面抵抗率が  $1 \times 10^{12} \Omega/\square$  以下であることが好ましい。前記、帯電防止層の厚さは、通常、0.3~3.5  $\mu\text{m}$  あり、好ましくは 0.7~2.8  $\mu\text{m}$  である。厚さが 0.3  $\mu\text{m}$  未満では、前記透明導電性層 3 の表面抵抗率を  $1 \times 10^{12} \Omega/\square$  以下とすることが難しくなる方向であり、3.5  $\mu\text{m}$  超では、前記、帯電防止層の透明性が失われる虞がある。

#### 【0108】

防眩層(図 2 における 4)に含有させる通電粒子 14 としては、金及び(又は)ニッケルで表面処理をした粒子を使用することができる。このような表面処理をする前の粒子は、シリカ、カーボンブラック、金属粒子及び樹脂粒子からなる群から選ぶことができる。

#### 【0109】

本発明の低屈折率層について以下に説明する。

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.30~1.50 が好ましく、より好ましくは 1.30~1.45 である。屈折率が小さいほど、反射率が低くなるため好ましいが、1.30 を下回ると、低屈折率層としての強度が不足するようになるため、最外面に用いられる反射防止フィルムとしては好ましくない。

#### 【0110】

さらに、低屈折率層は下記数式(I)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

#### 【0111】

数式(I)

$$(m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$$

式中、m は正の奇数であり、 $n_1$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$  は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 $\lambda$  は波長であり、500~550 nm の範囲の値である。

#### 【0112】

なお、上記数式(I)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(I)を満たす m (正の奇数、通常 1 である)が存在することを意味している。

#### 【0113】

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ゾルゲル材料、あるいは含フッ素ポリマー材料が用いられる。含フッ素ゾルゲル材料は、ゾルゲル硬化反応に必要な長時間の加熱工程が前提となること、耐アルカリ性が得られないことなどから、含フッ素ポリマー材料が好ましい。更に、動摩擦係数 0.05~0.30、水に対する接触角 90~120° の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマー材料が特に好ましい。含フッ素ポリマー材料については特開 2002-202402 号公報の段落番号 [0027]~[0028] に記載されており、該公報の実施例で使用されている化合物も好ましい。

#### 【0114】

本発明の低屈折率層中に、無機微粒子を含有させることは、低屈折率層自身の強度を上げ、耐擦傷性を向上させる目的で好ましい。

#### 【0115】

無機微粒子の塗設量は、 $1\text{ mg/m}^2 \sim 100\text{ mg/m}^2$  が好ましく、より好ましくは  $5\text{ mg/m}^2 \sim 80\text{ mg/m}^2$ 、更に好ましくは  $10\text{ mg/m}^2 \sim 60\text{ mg/m}^2$  である。少なすぎると、耐擦傷性の改良効果が小さくなり、多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができて、黒の締まりなどの外観や反射率が悪化するため好ましくない。

#### 【0116】

該無機微粒子は、低屈折率層に含有させることから、低屈折率であることが望ましい。例えば、フッ化マグネシウムやシリカの微粒子が挙げられる。特に、屈折率、分散安定性、コストの点で、シリカ微粒子が好ましい。シリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層の厚みの 10% 以上 100% 以下が好ましく、20% 以上 90% 以下がより好ましく、特に好ましくは 30% 以上 80% 以下である。即ち、低屈折率層の厚みが 100 nm であれば、シリカ微粒子の粒径は 10 nm 以上 100 nm 以下が好ましく、より好ましくは 20 nm 以上 90 nm 以下、更に好ましくは、30 nm 以上 80 nm 以下である。

#### 【0117】

シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、耐擦傷性の改良効果が小さくなり、大きすぎると低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりなどの外観、反射率が悪化する。シリカ微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。ここで、無機微粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

#### 【0118】

本発明の反射防止フィルムを構成する、反射防止フィルム用下層としての防眩層、帯電防止層、低屈折率層において、1) 少なくとも低屈折率層またはそれに隣接する層を形成する塗布液中に、2) より好ましくは、低屈折率層とそれに隣接する層を形成する塗布液中それぞれに、3) 最も好ましくは、全ての層の塗布液中に、下記一般式で表されるオルガノシラン化合物および/またはその加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することが耐擦傷性を更に向上させる点で好ましい。この成分は、塗布液を塗布後、溶剤乾燥、硬化工程を経て硬化物を形成し、上記層のバインダーの一部となる。

#### 【0119】

また、該硬化物が重合性不飽和結合を有する場合、活性光線の照射により、3次元構造を有するバインダーが形成される。  
オルガノシラン化合物は下記一般式で表されるものが好ましい。

#### 【0120】

一般式:  $(R^{10})_m Si(X)_{4-m}$

上記一般式において、 $R^{10}$  は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。アルキル基として好ましくは炭素数 1~30、より好ましくは炭素数 1~16、特に好ましくは 1~6 のものである。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アリール基として好ましくは炭素数 6~30、より好ましくは炭素数 6~16、特に好ま

しくは6~10のものである。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

【0121】

Xは、水酸基または加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基（炭素数1~5のアルコキシ基が好ましい。例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる）、ハロゲン原子（例えばCl、Br、I等）、及び $R^2COO$ （ $R^2$ は水素原子または炭素数1~5のアルキル基が好ましい。例えば $CH_3COO$ 、 $C_2H_5COO$ 等が挙げられる）で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。

【0122】

mは1~3の整数を表し、好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

【0123】

$R^{10}$  あるいはXが複数存在するとき、複数の $R^{10}$  あるいはXはそれぞれ同じであっても、異なっても良い。

【0124】

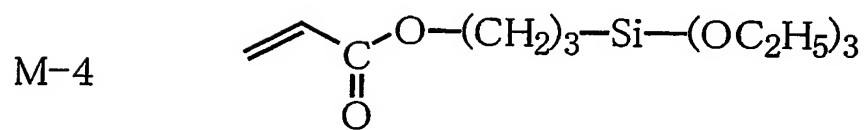
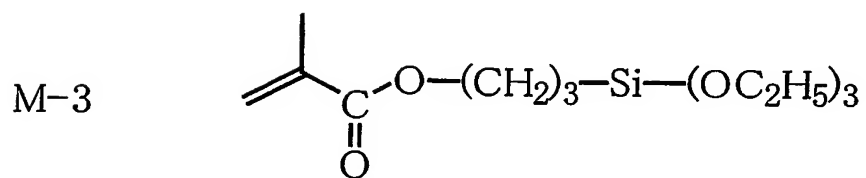
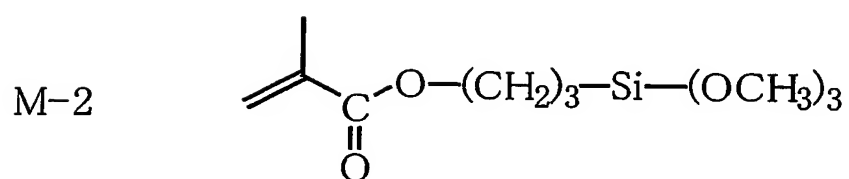
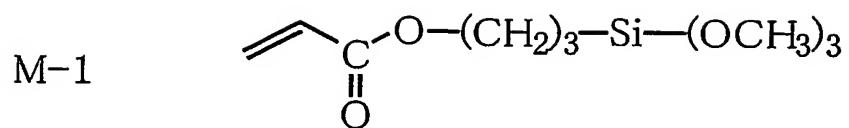
$R^{10}$  に含まれる置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素等）、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基（メチル、エチル、i-プロピル、プロピル、t-ブチル等）、アリール基（フェニル、ナフチル等）、芳香族ヘテロ環基（フリル、ピラゾリル、ピリジル等）、アルコキシ基（メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ヘキシルオキシ等）、アリールオキシ（フェノキシ等）、アルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）、アリールチオ基（フェニルチオ等）、アルケニル基（ビニル、1-プロペニル等）、アシルオキシ基（アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（フェノキシカルボニル等）、カルバモイル基（カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等）、アシルアミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等）等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。 $R^{10}$  は架橋性反応基を有するアルキル基またはアリール基であることが好ましく、その中でも、エポキシ基又は（メタ）アクリロイル基を有するアルキル基であることが、3次元架橋を可能にするため、特に好ましい。市販品であれば、KBM-403（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）、KBM-503（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）、KBM-5103（3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン）[いずれも信越化学工業（株）製]、が特に好ましい。

【0125】

以下、本発明で用いるのオルガノシラン化合物の具体的な構造の例を示すがこの限りではない。

【0126】

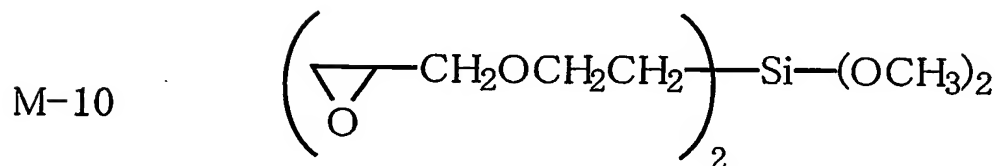
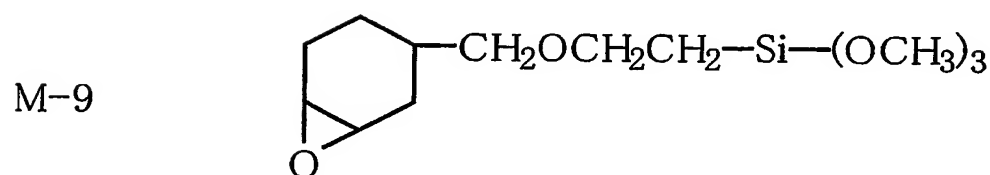
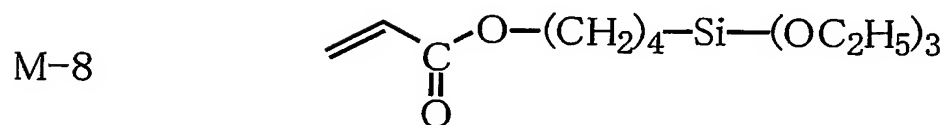
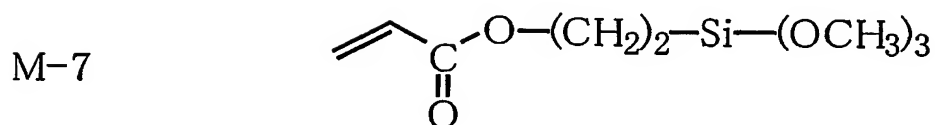
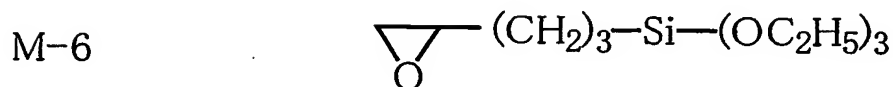
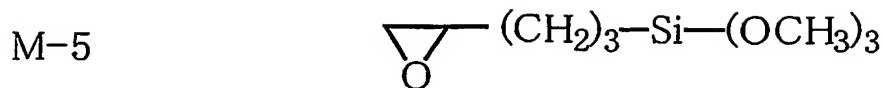
【化 4】



【 0 1 2 7 】



【化5】



【0128】

これらのうち、(M-1)、(M-2)、および(M-5)が特に好ましい。

【0129】

本発明で用いるオルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物について詳細を説明する。

【0130】

オルガノシランの加水分解反応および／または縮合反応は、一般に触媒の存在下で行われる。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類；Zr、Ti又はAlなどの金属を中心金属とする金属キレート化合物等が挙げられる。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数(pKa値(25℃))が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。金属の腐食防止を考えると、Zr、Ti又はAlなどの金属を中心金属とする金属キレート化合物が最も好ましい。

#### 【0131】

オルガノシランの加水分解・縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができるが成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

#### 【0132】

溶媒はオルガノシランと触媒を溶解させるものが好ましい。また、有機溶媒が塗布液あるいは塗布液の一部として用いることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわないものが好ましい。

#### 【0133】

オルガノシランの加水分解性基1モルに対して0.3～2モル、好ましくは0.5～1モルの水を添加し、上記溶媒の存在下あるいは非存在下に、そして触媒の存在下に、25～100℃で、攪拌することにより行われる。

#### 【0134】

低屈折率層塗布液中の上記オルガノシラン化合物、および／または該オルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物の添加量は、低屈折率層中の含フッ素ポリマーに対し、5～100質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、15～30質量%が特に好ましい。使用量が少ないと本発明の効果が得にくく、使用量が多すぎると屈折率が増加したり、膜表面の形状や面状が悪化したりするので好ましくない。

#### 【0135】

低屈折率層以外の層であるハードコート層、防眩層、帯電防止層への添加量は、硬化被膜樹脂バインダーの固形分質量に対し、5～50質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましく、15～30質量%が特に好ましい。

#### 【0136】

本発明の反射防止フィルムは、透明基材フィルム上の各層に無機フィラーを添加することが好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、導電性、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節することが好ましい。

#### 【0137】

防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には低屈折率層全固形分の0.01～20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05～10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1～5質量%の範囲である。

#### 【0138】

トリアセチルセルロースフィルム(TACフィルム)の厚さは通常25μm～100μm程度である。好ましい厚みは30μm～100μmであり、特に好ましい厚みは35μm～100μmである。25μm未満になると、製膜時のハンドングが難しくなり、また、100μmを越えると、ディスプレイの薄手化に対し不利になるため好ましくない。

## 【0139】

本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明基材フィルムが複屈折のないセルロースアシレートフィルム、例えば、トリアセチルセルロースフィルムの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることが低価格化の上では好ましい。

## 【0140】

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用される場合には、十分に接着させるために、透明基材フィルム上に低屈折率層までを形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

## 【0141】

鹼化処理することにより、低屈折率層を有する側とは反対側の透明基材フィルムの表面が親水化される。

## 【0142】

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と反射防止フィルムの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

## 【0143】

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側の透明基材フィルムの表面の水に対する接触角が $40^{\circ}$ 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは $30^{\circ}$ 以下、特に好ましくは $20^{\circ}$ 以下である。

## 【0144】

アルカリ鹼化処理の具体的手段としては、以下の(1)及び(2)の2つの手段から選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止フィルム面まで鹼化処理されるため、表面がややダメージを受ける点、鹼化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)が優れる。

## 【0145】

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する。

## 【0146】

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および/または中和することで、該反射防止フィルムの裏面だけを鹼化処理する。

## 【0147】

本発明の反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

## 【0148】

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。続いて、塗布液を、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書参照)により透明基材フィルム上に塗布し、加熱・乾燥するが、マイクログラビアコート法、ロールコート法、エクストルージョン法が塗布精度の点で特に好ましい。各層の塗布の前工程として、ベースの平面性を改善するため、フィルムを加熱処理することも好ましい。塗布した各層に対して、各々、光照射あるいは加熱して、硬化皮膜を製

膜する。このような過程を経て、最終的に反射防止フィルムが形成される。

#### 【0149】

偏光板は、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムで主に構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

#### 【0150】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は特開 2002-86554 号公報に記載の方法により作成される。ポリマーフィルムの延伸方法については、該公報の段落 0020~0030 に詳しい記載がある。

#### 【実施例】

#### 【0151】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

(オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物アの調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン 120 部、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-5103: 商品名、信越化学工業 (株) 製) 100 部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート 3 部を加え混合したのち、イオン交換水 30 部を加え、60℃で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物アを得た。質量平均分子量は 1600 であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が 1000~20000 の成分は 100% であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

#### 【0152】

(防眩層用塗布液 1 の調製)

紫外線硬化型樹脂である PET-30 (商品名、ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬 (株) 製、屈折率 1.51) を 26.64 質量部、同じく紫外線硬化型樹脂である DPHA (商品名、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、日本化薬 (株) 製、屈折率 1.51 を 1.44 質量部)、アクリル系ポリマー HR-AG アクリル (ザ・インテック製、分子量 75,000) を 2.88 質量部、光硬化開始剤であるイルガキュア 184 (商品名、チバガイギー (株) 製) を 1.37 質量部、第 1 の透光性微粒子としてのアクリルースチレンビーズ (綜研化学 (株) 製、粒径 3.5  $\mu\text{m}$ 、屈折率 1.55) を 1.49 質量部、第 2 の透光性微粒子としてのスチレンビーズ (綜研化学 (株) 製、粒径 3.5  $\mu\text{m}$ 、屈折率 1.60) を 4.64 質量部、本発明で用いるレベリング剤である R-30 (商品名、大日本インキ化学工業 (株) 製) を 0.046 質量部、オルガノシラン化合物である KBM-5103 (商品名、信越化学工業 (株) 製) を 6.19 質量部、トルエンを 38.71 質量部、及び、シクロヘキサノン を 16.59 質量部を十分混合して塗布液として調整した。この塗布液を孔径 30  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液 1 を調製した。

#### 【0153】

(防眩層用塗布液 2)

紫外線硬化型樹脂である PET-30 (商品名、ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬 (株) 製、屈折率 1.51) を 18.25 質量部、同じく紫外線硬化型樹脂である M-215 (商品名、イソシアヌル酸 EO 変性ジアクリレート、東亜合成 (株) 製

、屈折率 1.51) を 9.83 質量部、アクリル系ポリマー HR-AG アクリル (ザ・インテック製、分子量 75,000) を 2.88 質量部、光硬化開始剤であるイルガキュア 184 (商品名、チバガイギー (株) 製) を 1.37 質量部、第 1 の透光性微粒子としてのアクリルースチレンビーズ (綜研化学 (株) 製、粒径  $3.5\ \mu\text{m}$ 、屈折率 1.55) を 1.49 質量部、第 2 の透光性微粒子としてのスチレンビーズ (綜研化学 (株) 製、粒径  $3.5\ \mu\text{m}$ 、屈折率 1.60) を 4.64 質量部、本発明で用いるレベリング剤である R-30 (商品名、大日本インキ化学工業 (株) 製) を 0.046 質量部、オルガノシラン化合物である KBM-5103 (信越化学工業 (株) 製) を 6.19 質量部、トルエンを 38.71 質量部、及び、シクロヘキサノン を 16.59 質量部を十分混合して塗布液として調整した。この塗布液を孔径  $30\ \mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩層用塗布液 2 を調製した。

【0154】

(防眩層用塗布液 3～37 の調製)

防眩層用塗布液 1、あるいは 2 に対し、多官能アクリル系樹脂の種類ならびに比率、または光重合開始剤量 (電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対し) を表 4 及び表 5 のように変えた以外は、防眩層用塗布液 1、あるいは 2 と全く同じく調製したものを防眩層用塗布液 3～37 とした。

【0155】

【表 4】

試料No.	帯電防 止層用 塗布液	防眩層用塗布液			低屈折率層用 塗布液	評価結果	
		塗布液	多官能アクリル樹脂内容 (質量%比)	重合開始剤量 (質量%比)		外観 面状	鉛筆 硬度
実施例試料1	無し	防眩層用塗布液 1	PE T-330DPHA = 95/5	4.5	A	4	2H
実施例試料2	"	防眩層用塗布液 2	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 65/35	"	"	5	2H
実施例試料3	"	防眩層用塗布液 3	PE T-30 = 100	"	"	4	2H
実施例試料4	"	防眩層用塗布液 4	PE T-30/DPHA = 80/20	"	"	4	2H
実施例試料5	"	防眩層用塗布液 5	PE T-30/DPHA = 70/30	"	"	4	2H
実施例試料6	"	防眩層用塗布液 6	PE T-30/DPHA = 60/40	"	"	4	2H
実施例試料7	"	防眩層用塗布液 7	PE T-30/DPHA = 55/45	"	"	4	2H
実施例試料8	"	防眩層用塗布液 8	PE T-30/DPHA = 50/50	"	"	3	2H
実施例試料9	"	防眩層用塗布液 9	PE T-30/DPHA = 40/60	"	"	3	2H
実施例試料10	"	防眩層用塗布液 10	PE T-30/DPHA = 30/70	"	"	3	2H
比較例試料1	"	防眩層用塗布液 11	DPHA = 100	"	"	0	3H
比較例試料2	"	防眩層用塗布液 12	ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート = 100	"	"	1	2H
比較例試料3	"	防眩層用塗布液 13	ペンタエリスリトールテトラアクリレート = 100	"	"	2	2H
実施例試料11	"	防眩層用塗布液 14	トリメチロールプロパントリアクリレート = 100	"	"	3	2H
実施例試料12	"	防眩層用塗布液 15	エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート = 100	"	"	3	2H
比較例試料4	"	防眩層用塗布液 16	ジェチレングリコールジアクリレート = 100	"	"	5	B
比較例試料5	"	防眩層用塗布液 17	イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 100	"	"	5	B
実施例試料13	"	防眩層用塗布液 18	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 30/70	"	"	5	H
実施例試料14	"	防眩層用塗布液 19	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 40/60	"	"	5	H
実施例試料15	"	防眩層用塗布液 20	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 50/50	"	"	5	H
実施例試料16	"	防眩層用塗布液 21	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 55/45	"	"	5	2H
実施例試料17	"	防眩層用塗布液 22	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 60/40	"	"	5	2H
実施例試料18	"	防眩層用塗布液 23	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 70/30	"	"	5	2H
実施例試料19	"	防眩層用塗布液 24	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 80/20	"	"	5	2H
実施例試料20	"	防眩層用塗布液 25	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 90/10	"	"	5	2H
実施例試料21	"	防眩層用塗布液 26	PE T-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 95/5	"	"	4	2H
実施例試料22	"	防眩層用塗布液 27	PE T-30/ジェチレングリコールジアクリレート = 65/35	"	"	4	2H
実施例試料23	"	防眩層用塗布液 28	PE T-30/1, 3-ブタンジオールジアクリレート = 65/35	"	"	4	2H

【 0 1 5 6 】

【表 5】

試料No.	帯電防 止層用 塗布液	防眩層用塗布液			低屈折率層用 塗布液	評価結果	
		塗布液	多官能アクリル樹脂内容 (質量%比)	重合開始剤量 (質量%比)		外観 面状	鉛筆 硬度
実施例試料24	無し	防眩層用塗布液 29	PET-30/DPHA = 95/5	1	A	4	H
実施例試料25	"	防眩層用塗布液 30	"	2	"	4	H
実施例試料26	"	防眩層用塗布液 31	"	3	"	4	2H
実施例試料27	"	防眩層用塗布液 32	"	5	"	4	2H
実施例試料28	"	防眩層用塗布液 33	"	6	"	4	2H
実施例試料29	"	防眩層用塗布液 34	"	7	"	4	2H
実施例試料30	"	防眩層用塗布液 35	"	8	"	4	2H
実施例試料31	"	防眩層用塗布液 36	"	10	"	3	2H
実施例試料32	"	防眩層用塗布液 37	"	12	"	3	2H
実施例試料33	"	防眩層用塗布液 1	"	4.5	B	4	2H
実施例試料34	"	防眩層用塗布液 2	PET-30/イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート = 65/35	"	"	5	2H
実施例試料35	帯電防 止層用 塗布液 I	防眩層用塗布液 38	PET-30/DPHA = 95/5	"	A	4	3H



## 【0157】

(防眩層用塗布液38の調製)

防眩層用塗布液1に対し、導電材料(通電粒子)のブライトGNR4.6-EH(商品名、金-ニッケルコート樹脂ビーズ、日本化学工業(株)製、平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ 、真球状)を防眩層の全体量の0.1%添加したものを防眩層用塗布液を38とした。

## 【0158】

(低屈折率層用塗布液Aの調整)

屈折率1.44の熱架橋性含フッ素ポリマーJTA113(商品名、固形分濃度6%、MEK溶液、JSR(株)製)13g、コロイダルシリカ分散液MEK-ST-L(商品名、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、前記オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物ア液0.6g、およびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Aを調製した。

## 【0159】

(低屈折率層用塗布液Bの調整)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマーJN7228A(商品名、固形分濃度6%、MEK溶液、JSR(株)製)13g、コロイダルシリカ分散液MEK-ST-L(商品名、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学(株)製)1.3g、前記オルガノシラン化合物の加水分解物の部分縮合物ア液0.6g、およびメチルエチルケトン5g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径 $1\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Bを調製した。

## 【0160】

(帯電防止層用塗布液Iの調整)

透明導電層形成用組成物ASP-BJ-1(商品名、住友大阪セメント(株)製)100g、紫外線硬化型樹脂であるPET-30(商品名、ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬(株)製、屈折率1.51)10gを攪拌混合し、孔径 $30\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、帯電防止層用塗布液Iを調製した。尚、ASP-BJ-1は下記組成からなるものである。

## 【0161】

ATO: 6質量%

ペンタエリスリトールトリアクリレートほか: 14質量%

メチルエチルケトン、イソブタノールほか: 80質量%

## 【0162】

[実施例試料1]

(1) 防眩層の塗設

$80\mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム(TD80U: 商品名、富士写真フイルム(株)製)をロール形態で巻き出して、防眩層用塗布液1を、乾燥膜厚が $7\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $110^\circ\text{C}$ で10秒間、 $50^\circ\text{C}$ で20秒間、溶剤乾燥の後、さらに窒素パージ下(酸素濃度200ppm以下)で、積算光量が $55\text{mJ}$ になるようにUV照射(ハーフキュア)して、光硬化させ、防眩層を形成し、巻き取った。

## 【0163】

(2) 低屈折率層の塗設

前記防眩層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液Aを乾燥膜厚が $100\text{nm}$ になるように塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で70秒乾燥の後、更に $110^\circ\text{C}$ で10分乾燥し、熱硬化させてから、窒素パージ下(酸素濃度100ppm以下)で、積算光量が $120\text{mJ}$ になるようにUV照射(フルキュア)して、光硬化させ、低屈折率層が塗設された反射防止フィルムを形成し、巻き取った。

## 【0164】

(3) 反射防止フィルムの酸化处理

反射防止フィルム製膜後、以下の処理を行った。

1. 5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55℃に保温した。0.005 mol/Lの希硫酸水溶液を調製し、35℃に保温した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した

その後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

このようにして、鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。これを実施例試料1とする。

#### 【0165】

【実施例試料2～34、比較例試料1～5】

前記表4及び表5のように、防眩層塗布液、低屈折率層塗布液を変更した以外は、実施例試料1と全く同様にして作製した試料を実施例試料2～34、比較例試料1～5とした。

#### 【0166】

(反射防止フィルムの評価)

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を前記表4及び表5に示した。

#### 【0167】

(1) 硬化収縮ムラ(折れシワ状)面状評価

平滑なガラス板を用意し、一方のガラス面にクロスニコルの偏光板を貼り付け(黒面にする)、その反対のガラス面に粘着剤を貼り付け、その上に反射防止フィルムを均一に貼って、面状検査用サンプルを作製した。これを三波長蛍光下での反射面状検査を行って、硬化収縮ムラ(折れシワ状)面状を詳細に評価した。

0: 面状劣悪

1～2: 目標未達

3: 許容

4～5: かなり良好～極めて良好

#### 【0168】

(2) 鉛筆硬度(表面硬度)の測定

反射防止フィルムを温度25℃、相対湿度60%の環境下で2時間調湿し、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS-K-5400に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、鉛筆硬度を評価した。荷重は4.9Nとした。n=5回のテストを行い、5回中3回以上フィルムが未破壊であれば、その鉛筆硬度でOKとした。

B～HB: 目標未達

H、2H、3H: 目標到達(Hよりも2H、2Hよりも3Hが優れる)

#### 【0169】

実施例試料35は、トリアセチルセルロースフィルム上に、下記製膜条件にて、帯電防止層(AS層)と、その上に、防眩層用塗布液38を塗設し、更にその上に、実施例1試料と同条件にて、低屈折率層塗布液Aを塗設した。

#### 【0170】

(実施例試料35における帯電防止層、防眩層の製膜条件)

帯電防止層用塗布液Iをトリアセチルセルロースフィルム(TD80U:商品名、富士写真フィルム(株)製)上に膜厚1.2μmとなるようにコーティングし、60℃で30秒間乾燥後、窒素パージ下(酸素濃度200ppm以下)で積算光量が70mJになるようにUV照射(ハーフキュア)し、帯電防止層を製膜した。次に、帯電防止層の上に防眩層用塗布液38を実効の防眩層膜厚が5.5μmとなるようにコーティングし、40℃で30秒乾燥後、窒素パージ下(酸素濃度200ppm以下)で積算光量が39mJになるようにUV照射(ハーフキュア)し、防眩層を製膜した。防眩層用塗布液38は、防眩層用塗布液1に導電材料(通電粒子)のブライトGNR4.6-EH(商品名、金-ニッケルコート樹脂ビーズ:日本化学工業(株)製)を防眩層の全体量の0.1%添加したもの

である。更に、この防眩層の上に、低屈折率層用塗布液Aを用いて、実施例試料1と同条件にて塗設と同様にして、最終的に反射防止フィルムを作製した。

**【0171】**

(結果のまとめ)

十分な表面硬度を確保し、かつ、硬化収縮ムラが目立たず(外観上の異常感として認識されない)、大面積化かつ均一性状の市場要求に対応できる、防眩フィルム、およびこれを用いた反射防止フィルムを提供するという課題に対し、表4及び表5より下記がわかり、本発明が非常に有効であると言える。

**【0172】**

1) 少なくとも1種が3官能のアクリル系樹脂からなることが外観面状と鉛筆硬度の両立に有効である。

**【0173】**

2) 3官能のアクリル系樹脂の少なくとも1種がペンタエリスリトールトリアクリレートであることにより外観面状の点で更に有利になる。

**【0174】**

3) 3官能のアクリル系樹脂が、電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、55質量%以上であることが鉛筆硬度2Hを確保する点で有効である。

**【0175】**

4) 3官能のアクリル系樹脂以外に、2官能のアクリル系樹脂を少なくとも1種含むことにより外観面状を更に良化できる。

**【0176】**

5) 2官能のアクリル系樹脂の少なくとも1種がイソシアヌル酸エトキシ変性ジアクリレートであることにより外観面状を最も良化できる。

**【0177】**

6) 2官能のアクリル系樹脂が、電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、10質量%以上、45質量%以下であることが外観面状の更なる良化と鉛筆硬度2H確保の両立に有効である。

**【0178】**

7) 重合開始剤の含有比率が、電離放射線硬化型多官能樹脂全質量に対して、3質量%以上、8質量%以下であることが外観面状の更なる良化と鉛筆硬度2H確保の両立に有効である。

**【0179】**

8) 表面抵抗を測定すると、実施例試料35以外は $1 \times 10^{14}$  ( $\Omega/\square$ )以上であり、実施例試料35では、帯電防止層を付与することにより、 $2 \times 10^8$  ( $\Omega/\square$ )に低減するため、外観面状と鉛筆硬度に優れた、しかも、埃付着防止性が特に良好な、帯電防止層付き反射防止フィルムが提供できる。

【産業上の利用可能性】

**【0180】**

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)や陰極管表示装置(CRT)のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明基材フィルムを有しているので、透明基材フィルム側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

**【0181】**

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック(TN)、スーパーツイステッドネマチック(STN)、バーティカルアライメント(VA)、インプレインスイッチング(IPS)、オブティカリーコンペンセイテッドベンドセル(OCB)等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。また、特に19インチサイズ以上の液晶モニター、あるいは液晶テレビに用いることが好適である。

【図面の簡単な説明】

【0182】

【図1】 反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。

【図2】 帯電防止層付き反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。

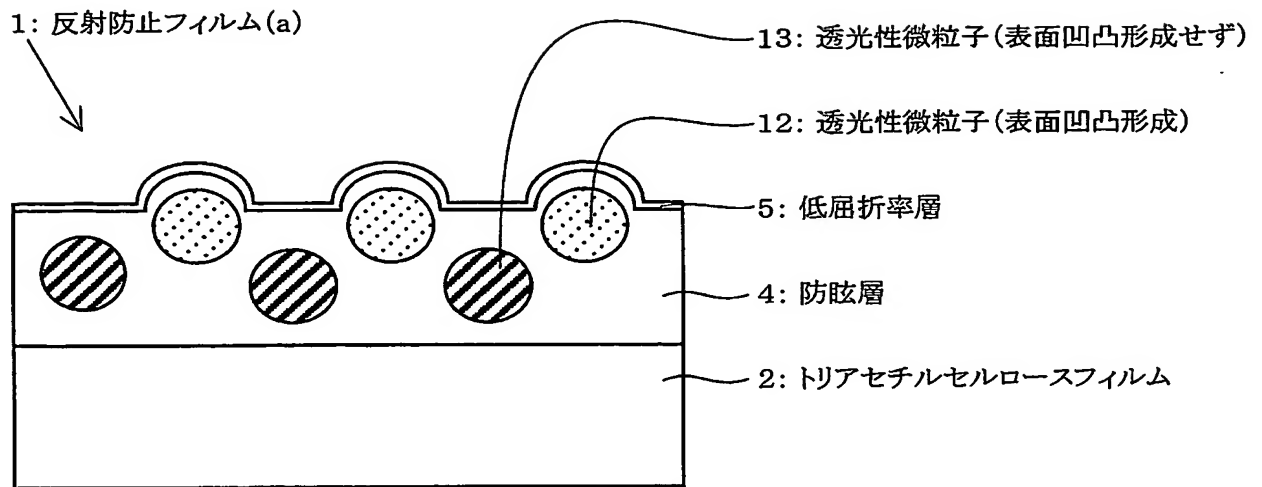
【符号の説明】

【0183】

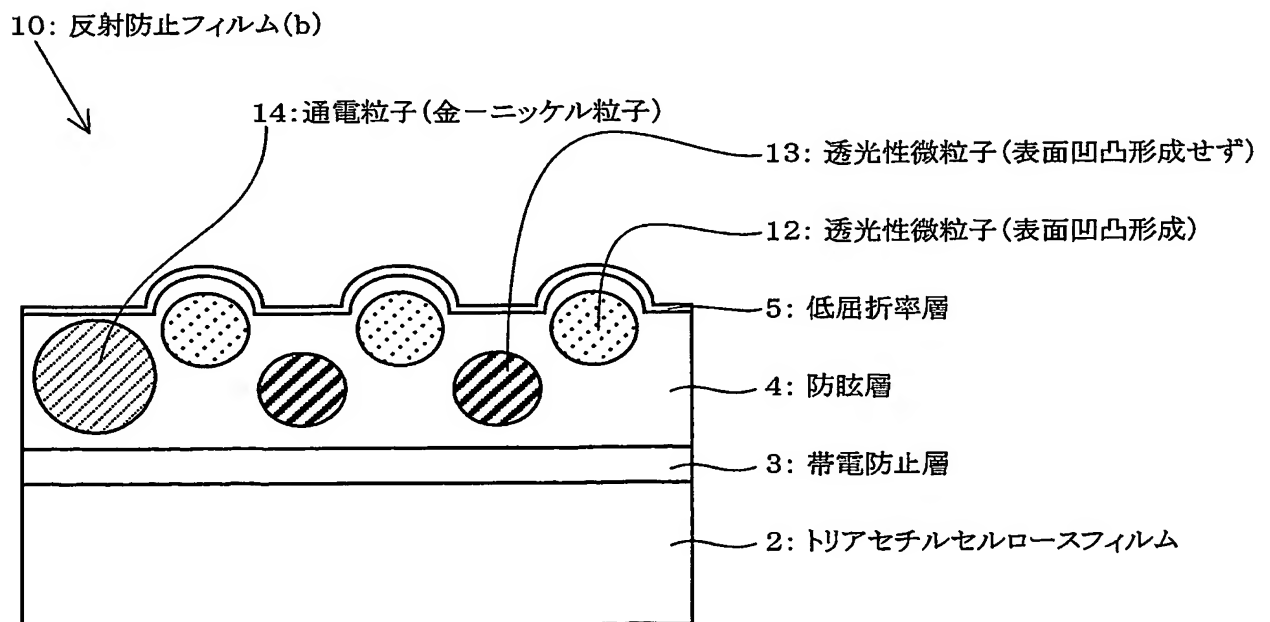
- 1 反射防止フィルム
- 2 トリアセチルセルロースフィルム
- 3 帯電防止層
- 4 防眩層
- 5 低屈折率層
- 12 表面に凹凸を形成した透光性微粒子
- 13 表面凹凸を形成しない透光性微粒子
- 14 通電粒子（金 - ニッケル粒子）

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 十分な表面硬度を確保し、かつ、硬化収縮ムラが目立たず（外観上の異常感として認識されない）、大面積化かつ均一性状の市場要求に対応できる、防眩フィルム、およびこれを用いた反射防止フィルム、更には、そのような反射防止フィルムを用いた、優れた偏光板や画像表示装置を提供する。

**【解決手段】** トリアセチルセルロースフィルム上に、プラスチック製透光性微粒子、少なくとも 1 種の炭素数 8 以上のパーフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリル酸系の繰り返し単位と少なくとも 1 種のボルナン環を有する（メタ）アクリル酸の繰り返し単位とを含む共重合体からなるレベリング剤、及び、少なくとも 1 種が 3 官能のアクリル系樹脂からなる透光性の電離放射線硬化型多官能樹脂、を含む硬化性組成物から形成された防眩層を積層した反射防止フィルム。

**【選択図】** なし

特願 2003-408023

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

氏名 大日本印刷株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 0 8 0 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015107

International filing date: 06 October 2004 (06.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-408023  
Filing date: 05 December 2003 (05.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse